

# LIQUID DETERGENT COMPOSITIONS

Publication number: DE2215441

Publication date: 1972-10-12

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: **C11D17/00; C11D17/00; (IPC1-7): A61K7/08**

- european: C11D17/00D; A61K8/11C; A61Q19/10; C11D17/00B

Application number: DE19722215441 19720329

Priority number(s): GB19710008132 19710330

Also published as:



NL7204416 (A)

GB1390503 (A)

FR2132216 (A1)

BE781499 (A)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE2215441

Abstract of corresponding document: **GB1390503**

1390503 Liquid detergent compositions UNILEVER Ltd 29 March 1972 [30 March 1971] 8132/71 Heading C5D An aqueous detergent composition comprises a liquid aqueous medium containing from 1 to 50% by wt. of an organic detergent and at least 1% by wt. of a non-detergent electrolyte and, suspended in the medium, capsules containing core material and having at their surface a water-soluble polymer gel, in which the electrolyte and its concentration in the medium and the polymer gel are such that the polymer gel is insoluble in the medium, but dissolves with release of the core material when the composition is diluted with water. The capsules preferably contain 2 to 30% by wt. of polymer gel, in the form of a wall surrounding the core material. The core material may be liquid, e.g. lemon oil, ethylene glycol and liquid paraffin or solid, e.g. bleach, fluorescers, foam boosters, cosmetics and organic detergents. The polymer gel may be a polysaccharide such as pectin, carrageenan, alginic acid and amylopectin; a cellulose ether, e.g. carboxymethyl cellulose; a protein gelatin; or a synthetic polymer such as polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate polyacrylic acid and polyethylene oxide. The electrolyte may be an alkali metal or ammonium salt of citric, tartaric, maleic, oxalic or other organic acid; an alkali metal or ammonium chloride, sulphate, pyrophosphate, triphosphate or dihydrogen ortho phosphate. The capsules may be from 1 micron in diameter up to 500 to 4000 microns. Suspending agents such as synthetic montmorillonite clays and carboxyvinyl polymers may be present. The organic detergent may be an anionic, non-ionic or cationic surfactant. The liquids are of general application, e.g. dish-washing compositions, shampoos, bath preparations and heavy duty liquids for washing textiles. Specifications 1,262,280, 1,303,810 and 1,308,190 are referred to.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑤1

Int. Cl.:

C 11 d, 17/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

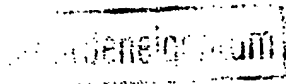
DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

23 e, 2



⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 215 441

⑫

Aktenzeichen: P 22 15 441.2

⑬

Anmeldetag: 29. März 1972

⑭

Offenlegungstag: 12. Oktober 1972

Ausstellungspriorität: —

⑳

Unionspriorität

㉑

Datum: 30. März 1971

㉒

Land: Großbritannien

㉓

Aktenzeichen: 8132-71

㉔

Bezeichnung: Flüssiges Waschmittel

㉕

Zusatz zu: —

㉖

Ausscheidung aus: —

㉗

Anmelder: Unilever N. V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;  
Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

㉘

Als Erfinder benannt: Hampson, Jeffrey Dale, Birkenhead; Kenyon, Ian Roger, Sirral;  
Cheshire; Rickard, Michael David, Flintshire, Wales (Großbritannien)

DT 2 215 441

2215441

München, 29. März 1972  
C 444

Unilever N.V., Museumpark 1, Rotterdam, Niederlande

---

Flüssiges Waschmittel

---

Die Erfindung betrifft wäßrige flüssige oder gelartige Waschmittel, die gegenüber dem Waschmittel stabile (d.h. sich nicht in dem Waschmittel lösende) Kapseln enthalten, die jedoch ihren Inhalt beim Verdünnen des Waschmittels mit Wasser freisetzen.

Die Erfindung wird beschrieben in Bezug auf Waschmittel, wie Geschirrspülmittel, flüssige Hochleistungswaschmittel, Schaumbademittel und Shampoos, sie ist jedoch nicht auf diese Waschmittel beschränkt. Selbstverständlich liegen auch flüssige oder gelartige Gemische für andere Wasch- oder Netzvorgänge, die gegenüber dem Gemisch stabile Kapseln enthalten, die sich während des Gebrauchs lösen, z.B. Textil-Spülverbesserer, im Rahmen der Erfindung.

Es sind schon Waschmittel in flüssiger oder Gelform, die Kapseln in flüssiger oder gelförmiger Umgebung enthalten, vorgeschlagen worden. Diese Kapseln sind zwar stabil, die Frei-

setzung ihres Inhalts erfolgt jedoch infolge Abrieb oder infolge des Temperaturanstiegs bei Gebrauch.

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Waschmittel, enthaltend

(a) 1 bis 50 Gewichtsprozent eines grenzflächenaktiven Stoffes und mindestens 1 Gewichtsprozent Elektrolyt, und

(b) Kapseln, die an ihrer Oberfläche aus einem gelförmigen, wasserlöslichen Polymeren bestehen, wobei das wasserlösliche Polymere, der Elektrolyt und die Konzentration des Elektrolyts so gewählt sind, daß das Polymere in dem Waschmittel beständig ist und bei Verdünnung des Waschmittels mit Wasser löslich wird.

Die Größe der erfindungsgemäßen Kapseln liegt vorzugsweise im sichtbaren Bereich, d.h., es handelt sich um Kapseln, die bei der Besichtigung durch einen durchschnittlichen menschlichen Beobachter unter normaler Tagesbeleuchtung oder, im Fall, daß die Kapseln aus fluoreszierendem Material hergestellt sind, unter UV-Licht als diskrete Einheiten erkennbar sind, wenn sie aus einer Entfernung von 25 bis 100 cm beobachtet werden. Die Größe der Kapseln kann von 500 bis 4000  $\mu$ , gemessen entlang der größten Ausdehnung, betragen. Die Erfindung betrifft zwar hauptsächlich sichtbare Kapseln; sie ist jedoch auch auf Kapseln geringerer Größe, bis herab zu 1  $\mu$  Durchmesser, anwendbar.

Vorzugsweise sind die Kapseln in dem flüssigen oder gelförmigen Milieu suspendiert. Sie verlieren ihre räumliche Anordnung auch während der Lagerung nicht, d.h. sie sind "räumlich stabil" und bleiben mindestens 6 Monate in der flüssigen oder gelförmigen

Umgebung (Medium) suspendiert. Sie unterliegen im wesentlichen keiner Positionsveränderung bei der Lagerung oder beim Transport bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 45°C. Die Erscheinung der "räumlich stabilen" Waschmittel bringt den aus anderen Industriezweigen bekannten Vorteil mit sich, daß nämlich der visuelle Charakter nach Auffassung des Käufers/Verbrauchers mit z.B. dem Ursprung des Waschmittels, einer Anwendungseigenschaft oder der Produktqualität verknüpft sein kann. Diejenigen Waschmittel, deren Medium suspendierende Eigenschaften besitzt, gewährleisten eine vorgegebene Verteilung der Medium/Kapsel-Komponenten des Waschmittels, ohne daß ein Schütteln seitens des Verbrauchers vor dem Dosieren erforderlich ist. Der Ausfluß kann in einfacher Weise dadurch bestimmt werden, daß man die Kapseln während des Dosierens zählt.

Die Kapseln der Erfindung bestehen im wesentlichen aus einem wasserlöslichen, polymeren Wandmaterial, das zu einer kontinuierlichen Matrix gelierbar ist, wodurch ein flüssiges oder festes Kernmaterial eingekapselt werden kann. Die Kapsel kann aus einer Wand bestehen, die einen kontinuierlichen, homogenen Kern des flüssigen oder festen Materials umgibt, oder es kann ein homogenes Gemisch aus Wand- und Kernmaterialien in eine geeignete Form gebracht werden, die im allgemeinen kugelförmig ist. In letzterem Fall bestehen die als Globulite bezeichneten Kapseln mehr oder weniger ganz aus dem wasserlöslichen Polymeren, da das Kernmaterial als eine diskret über die gesamte Kapsel dispergierte Phase vorliegt.

Der Ausdruck "Elektrolyte" bezeichnet ionisierte Salze, die aus anorganischen Kationen und Anionen bestehen oder die aus

organischen Säuren, wie Essig-, Propion-, Acryl-, Chloressig-, Dichloressig-, Trichloressig-, Milch-, Brenztrauben-, Oxal-, Bernstein-, Malein-, Fumar-, Citronen-, Wein-, Äpfel-, Citracon- und Itaconsäuren, gebildeten anorganischen Kationensalze. Bevorzugte Elektrolyte sind die Chlorid-, Sulfat-, Pyrophosphat-, Tripolyphosphat- oder Dihydrogenorthosphosphatsalze der Alkalimetalle oder des Ammoniumions sowie die anorganischen Kationensalze der Citronensäure, insbesondere die Alkalisalze hiervon. Der Ausdruck "löslich in Wasser" bezeichnet die im wesentlichen vollständige Lösung in Wasser von 40 bis 45°C während 15 Minuten unter Rühren.

Bisher ist das eingekapselte Material z.B. durch mechanisches Zerreißen oder durch Schmelzen der Kapselwand freigesetzt worden. Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Kapseln bleibt das Kapselwandmaterial im Waschmittel in unlöslicher Form erhalten, löst sich jedoch rasch im Verdünnungsmedium aufgrund der Änderung der Ionenstärke der flüssigen Umgebung der Kapsel.

Bei der Erfindung wird das Kernmaterial der Kapseln vor dem umgebenden Medium, d.h. vor der kontinuierlichen Phase des Waschmittels, geschützt. Stoffe, die in dem umgebenden Medium instabil sind oder darin instabil werden, können auf diese Weise als Kernmaterialien im Waschmittelgemisch verwendet werden. Beispiele hierfür sind flüssige Bleichen, Lösungsmittel, bakterizide Stoffe, optische Aufheller sowie Duftstoffe. Geeignete Kernmaterialien sind diejenigen, die einen brauchbaren technischen Effekt bei der Freisetzung aufgrund der Verdünnung beim Gebrauch hervorrufen, z.B. Schaumstabilisatoren oder Ten-

side. Die Kernmaterialien werden aus der Kapselwand innerhalb von 15 Minuten freigesetzt und die "verspätete" Einführung dieser Stoffe kann an sich wünschenswert sein. Zum Beispiel kann in einer Waschflotte die verspätete Einführung von weiterem Tensid zu den Gesamteigenschaften des Waschmittels beitragen und diese verbessern. Bei den Kernmaterialien kann es sich z.B. um Duftstoffe handeln, die bei der Freisetzung sowohl angenehm auf den Verbraucher wirken als auch, gegebenenfalls, andere Effekte hervorrufen können.

Das Kapselwandmaterial besteht aus einem inhärent wasserlöslichen Polymeren in gelierter Form, das gegenüber der Umgebung und gegenüber dem Kernmaterial beständig ist. Man nimmt an, daß dieses Polymere in Gegenwart des bestimmten Elektrolyts bei dem bestimmten Gehalt als nicht oder teilweise hydratisierte Membran wirkt, die in Wasser rasch eine Lösung bildet.

Geeignete wasserlösliche Polymere sind unlöslich in 20prozentigem wäßrigem Natriumsulfat, 30prozentigem wäßrigem Natriumcitrat oder in 30prozentigem wäßrigem Natriumtartrat. Sie werden nach einer geeigneten Methode ausgewählt, z.B. indem man ihre Lösungen einem vorhergehenden Auswahltest wie folgt unterzieht:

0,5 ml einer verdünnten Lösung (aliquote Teile) des Polymeren werden zu 10 ml einer Lösung gegeben, die Natriumsulfat im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 20 Prozent Gewicht/Volumen enthält. Geeignete Materialien sind diejenigen, die rasch einen zusammenhängenden, gelatinösen Niederschlag in Gegenwart von 20 Prozent Gewicht/Volumen oder weniger, vorzugsweise 10 Pro-

zent oder weniger, Natriumsulfat bei 0, 25 und 50°C bilden.

Beispiele sind in der Tabelle zusammengestellt.

<u>Polymere</u>	<u>Konzentration</u>	<u>Mindest-Natriumsulfatmenge (%), die einen Niederschlag hervorruft bei</u>		
		<u>0°C</u>	<u>25°C</u>	<u>50°C</u>
Polyvinylalkohol (Du Pont Elvanol (RTM) 71/30)	10	6,0	4,5	3,0
Polyvinylalkohol (Du Pont Elvanol (RTM) 70/05)	10	7,0	5,0	4,0
Polyvinylalkohol (Du Pont Elvanol (RTM) 50/42)	10	6,0	3,5	2,0
Methyloellulose (Dow Methocal MC (RTM) 25 cP)	5	6,5	5,0	2,5
Hydroxypropylcellulose (Dow Methocal 60 HC (RTM) 50 cP)	5	6,0	6,0	2,0

Ein alternativer Auswahltest besteht darin, daß man einen Film des Polymeren auf einer Glasplatte wie folgt herstellt:

Eine wäßrige Lösung des Polymeren - die Konzentration wird in einfacher Weise durch Herstellung eines Films, zweckmäßig mit einer Viskosität von 20 P oder weniger, bestimmt. - wird an der Luft und trocknen gelassen anschließend in einem Vakuumofen nachgetrocknet.

Nach dem Eintauchen der Glasplatten in eine Testlösung, nämlich 20prozentiges wäßriges Natriumsulfat, 30prozentiges Natriumcitrat oder 30prozentiges Natriumtartrat, wartet man bis zur Gleichgewichtseinstellung. Diejenigen Filme, die auf der Oberfläche der Glasplatten eine vollständig zusammenhängende Gelschicht bilden, sind aus geeigneten Polymeren hergestellt.



Für den vorhergehenden Auswahltest geeignete Materialien sind z.B.

- (1) natürlich vorkommende Polysaccharide, insbesondere Pektin, Carrageenan, Alginsäure und Amylopektin. Besonders geeignet sind die Carrageenanprodukte von Pierrefitte Auby, Satia Division, z.B. Satiagum Standard und L (natürliche Extrakte), Aubygum X2 (natürliche Extrakte) Satiagel GS 350 (Kappa-Carrageenan) und Aubygel X52 (I-Carrageenan). Geeignete Pektine sind das niedere Methoxyamidpektin und Citruspektin von Bulmers. Ein geeignetes Polysaccharid ist Guargum, ein Galactomannan-Pfropfpolymerisat von Galactose auf ein Mannose-skelett. Auch Kelzan, eine partiell acetylierte Xanthan-Gumme, von ABM Industries, ist geeignet.
- (2) Celluloseäther, einschließlich Methyl-, Hydroxyäthyl-, Hydroxypropyl- und Carboxymethylcellulosen.
- (3) Vollsynthetische Polymere, insbesondere Polyvinylalkohol (in verschiedenem Ausmaß hydrolisiertes Polyvinylacetat), Polyacrylsäure und Polyäthoxyäther (z.B. Polyox WSR N80: N750 and N3000, von Union Carbide).
- (4) Proteine, wie Gelatine (z.B. Gelatine 1EP 5,5-6: 7-8: B, von Croda).

In den Waschmitteln mit sichtbaren Kapseln wird das Wandmaterial im Hinblick auf das Erfordernis der Sichtbarkeit ausgewählt und hängt deshalb von dem Aussehen des ausgewählten Mediums ab. Es können sowohl beide als auch nur eine der Komponenten gefärbt sein.

Kapseln mit einer Größe von 500 bis 4000  $\mu$  Durchmesser lassen sich nach einer Vielzahl von Verfahren herstellen, z.B. durch Co-Extrudieren von flüssigen Kern- und Wandmaterialien aus einer Düse, die konzentrische Düsenöffnungen aufweist; durch zentrifugales Extrudieren von "Stangen" aus einem flüssigen Kern, der mit einem fließfähigen Wandmaterial beschichtet ist; durch rotierende Scheiben, in denen eine Membran aus dem Wandmaterial über eine Ausflußöffnung gebildet wird, um den flüssigen Kern einzuhüllen; und durch zweifach-flüssigen Säulenausstoß. Obwohl das Co-Extrudierverfahren bevorzugt wird, sind das Verfahren zur Darstellung der Kapsel und die hierzu verwendete Ausrüstung nicht wesentlich für die Erfindung. Die Kapseln können selbstverständlich auch eine nicht-kugelförmige Gestalt aufweisen.

Diese Verfahren zur Kapselherstellung umfassen im allgemeinen das Sammeln der vorgebildeten (d.h. mit der Kapselwand in Form der verdünnten wäßrigen Lösung aus nicht-geliertem Polymeren) Kapseln in einem Sammelbad zur Dehydratisierung oder Gelierung des Wandmaterials. Das Bad soll die räumliche Gestalt der Kapsel erhalten und seine fließfähige Form härten. Deshalb ist eine rasche Gelierung wesentlich, wenn das Kernmaterial vollständig eingekapselt bleiben oder eingekapselt werden soll. Vorzugsweise befindet sich der Kern im Zentrum der Kapsel, da dann die Wanddicke im wesentlichen gleichmäßig ist.

Das Sammelbad besteht aus einem Nicht-Tensid und wird nach Maßgabe der Geliereigenschaften des Wandmaterials ausgewählt. Die Gelierung, d.h. der Wasserentzug aus dem polymeren

Wandmaterial wird im allgemeinen durch die Wirkung des gelösten Salzes im Bad, z.B. Natriumsulfat, hervorgerufen. Anstelle des Salzes oder zusammen mit dem Salz kann auch ein Alkohol verwendet werden. Die Gelierung kann durch Einverleibung eines chemischen Vernetzers oder durch Erhitzen des Sammelbades beschleunigt werden.

Jede Maßnahme, die Wasser aus den polymeren Kapselwänden entfernt, bewirkt Gelierung. Man kann z.B. die vorgebildeten "flüssigen" Kapseln der Einwirkung von heißem Gas aussetzen, wobei das Wasser durch Verdampfung entfernt wird.

Das Kernmaterial ist eine Flüssigkeit und besitzt vorzugsweise eine ähnliche Dichte wie diejenige des Sols, aus dem die Kapselwand gebildet ist. Seine Viskosität soll im Bereich von 200 bis 900 cP liegen. Die Überwachung der Viskosität und der Dichte ist vorteilhaft, da sie die Zentrierung des Kerns in einer vorgeformten Kapsel, d.h. vor dem Gelieren der Wand, stark erleichtert. Die Überwachung der Dichte ist auch deshalb von Bedeutung, da es gemäß der GB-PA 22 650/69 praktische Grenzen des Dichteunterschieds zwischen der Kapsel und dem flüssigen Medium gibt, die von den suspendierenden Eigenschaften des letzteren abhängen. Beispiele für flüssige Kernmaterialien sind:

Duftstoffe, z.B. Citronenöl, das zur Dichteregulierung  $\text{TiO}_2$  enthält,

nicht polare Lösungsmittel, z.B. Chloroform, das zur Regelung der Viskosität und Dichte flüssiges Paraffin enthält, sowie

Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe, z.B. wässrige Lösungen eines typischen grenzflächenaktiven Stoffes

die zur Regelung der Viskosität und Dichte Äthylenglykol enthalten.

Obwohl das in dem Sammelbad verwendete gelöste Salz das gleiche sein kann wie in dem Medium oder von dem Elektrolyt in dem Medium verschieden sein kann, ist der Gehalt des gelösten Salzes unterschiedlich, wenn der Gelierungsschritt wirtschaftlich realistisch sein soll. In der Praxis können niedrigere Konzentrationen an gelöstem Salz, das einen stärkeren Aussalzeffekt als Natriumsulfat bewirkt, bei der Kapselbildungsstufe verwendet werden. Es könnte, z.B. von den vertrauten lyotropen oder Hofmeister Reihen, vorausgesagt werden, daß Calcium- und Aluminiumsalze als gelöste Salze wirksamer sind als die entsprechenden Natriumsalze. Es besteht jedoch keine wirkliche Notwendigkeit, Calcium- oder Aluminiumsalze zu verwenden, sofern diese Kationen nicht notwendig sind, um einen zusätzlichen Geliermechanismus aufgrund ihrer Fähigkeit, bestimmte Polymertypen zu vernetzen, zu bewirken. In ähnlicher Weise würde man von Natriumcitrat und Natriumtartrat eine größere Wirksamkeit als von Natriumsulfat erwarten.

Die chemischen Methoden der Einkapselung, nämlich Coazervierung, organische Phasentrennung oder Grenzflächenpolymerisation, sind im allgemeinen nicht für die Herstellung von Kapseln mit mindestens 500  $\mu$  Durchmesser, sondern am besten für Kapseln mit einer Größe von bis zu 150  $\mu$ , geeignet. Werden chemische Methoden zur Herstellung von großen Kapseln gemäß der Erfindung angewendet, so erhält man niedrige Ausbeuten an großen Kapseln mit beträchtlichem Abfall an kleineren Kapseln.

Ein weiteres Verfahren, das zur Herstellung von erfindungsgemäß geeigneten Kapseln verwendet werden kann, ist die "marumerisation". Bei diesem Verfahren wird aus dem gepulverten Kernmaterial unter Verwendung von Wasser oder einem anderen Lösungsmittel, in Verbindung mit einem Bindemittel, eine plastische Masse bereitet. Diese Masse wird unter Druck aus einer perforierten Düse extrudiert. Das zylindrische Extrudat wird in eine "marumeriser"-Maschine eingespeist, in der das Brechen der Zylinder erfolgt, bis ihre Länge dem Durchmesser entspricht, und durch Zentrifugal- und Reibungskräfte zu Kugeln gemahlen. Die Kugeln werden anschließend im "marumeriser" durch kontinuierliche Einspeisung einer verdünnten wässrigen Lösung des ausgewählten wasserlöslichen Polymeren beschichtet. Gleichzeitig wird das Wasser, unterstützt durch einen Heißluftstrom, verdampft. Dieser Vorgang wird solange fortgeführt, bis die Kugel von dehydratisierten Polymeren eingekapselt ist. Das Wandmaterial wird in Übereinstimmung mit einem der oben beschriebenen Prüfmethoden ausgewählt.

Abgesehen von der Funktion des Elektrolyts beim Stabilisieren der Kapsel im Medium und anderen erwarteten Funktionen (z.B. Pyrophosphat als Builder) hängt die Auswahl des Elektrolyts im Medium auch von den Eigenschaften des herzustellenden Waschmittels ab, z.B. der Löslichkeit oder den Temperaturbedingungen, die während der Lagerung und des Transports des Waschmittels zu erwarten sind. Es ist verständlich, daß bei niedrigeren Temperaturen einige, für höhere Temperaturen geeignete Elektrolyte in dem flüssigen Medium nicht ausreichend löslich sein können und auskristallisieren, so daß die Stabilität der Kapsel nicht

gewährleistet ist.

Bei Waschmitteln, in denen der ausgewählte Elektrolyt ein polyvalentes Kation oder Anion enthält, sollte die Wahl des wasserlöslichen Polymeren so getroffen werden, daß eine irreversible Vernetzung mit sich selbst vermieden wird. Es ist z.B. verständlich, daß bei Anwesenheit von Calciumionen im Elektrolyt kein Alginat als Polymeres ausgewählt werden sollte, da die Wechselwirkung zwischen diesen bei der Verdünnung nicht reversibel ist und die wesentliche Eigenschaft der "Löslichkeit" in Wasser von diesen Kapseln nicht erfüllt wird. Gleichermaßen ist im Fall, daß ein chemisches Vernetzungsmittel, z.B. ein Borat, bei der Kapselherstellung verwendet worden ist, eine sorgfältige Regelung des Vernetzungsgrades und der Menge des in der Kapsel verbleibenden Mittels erforderlich, um die Vernetzung bis zu dem Punkt zu vermeiden, bei dem die Kapsel bei der Verdünnung nicht mehr löslich ist.

Die Ausführungsform der Erfindung, die Globulite betrifft, ist insbesondere dann brauchbar, wenn es erwünscht ist, nur sehr geringe Mengen einer aktiven Substanz, z.B. eines Germizids, in das Verdünnungsmedium einzubringen. Es ist leichter und wirtschaftlich vorteilhafter, Globulite herzustellen.

Das flüssige Medium des Waschmittels kann Wasser sein, vorzugsweise wird jedoch ein wäßriges Tensid verwendet. Geeignete Tenside sind anionaktive Tenside, z.B. Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylarylsulfonsäuren, von  $\alpha$ -Olefinsulfonsäuren und vom Monoester der Schwefelsäure mit polyoxäthylierten Alkanolen, nichtionogene Tenside, wie polyoxäthylierte Alkanole oder

polyoxäthylierte Alkylphenole, sowie kationische Tenside, wie Di-(langkettiges Alkyl)-dimethyl-ammoniumchlorid. Nach Maßgabe der für das flüssige Waschmittel geforderten Eigenschaften können spezielle Tenside, wie Fettsäureäthanolamide, als Schaumstabilisatoren enthalten sein. Die Wahl des Tensids im Medium spielt jedoch für die Erfindung keine besondere Rolle, vorausgesetzt, daß die ausgewählte Kapsel im Medium stabil ist und keine störenden Wechselwirkungen mit der Kapselwand, z.B. durch Bildung wasserunlöslicher Komplexe, stattfinden. Das flüssige Medium muß jedoch die wesentliche Elektrolytmenge enthalten, um das Kapselwandmaterial in unlöslichem Zustand zu halten, ohne daß eine wesentliche Instabilität in dem flüssigen Medium selbst hervorgerufen wird. Die Sache geht also dahin, die Elektrolytgehalte in (I) dem flüssigen Medium des Waschmittels und (II) der flüssigen Umgebung bei Gebrauch so einzustellen, daß die Kapsel im wesentlichen in der ursprünglichen, im allgemeinen kugelähnlichen Form, im Waschmittel verbleibt, sich jedoch rasch in Wasser löst. Es ist nicht erforderlich, daß alle Bestandteile des Waschmittels vollständig gelöst werden; ein dispergierter unlöslicher Bestandteil kann im flüssigen Medium enthalten/suspendiert sein. Andere Bestandteile, wie Duftstoffe, Farbstoffe, Komplexbildner, hydrotrope Stoffe usw. können dem Waschmittel einverleibt werden.

Sind suspendierende Eigenschaften des flüssigen oder gelartigen Mediums erforderlich, so können diese durch intermicellare Strukturierung aufgrund der sorgfältigen Auswahl der Bestandteile erreicht werden. Hierzu sind z.B. die in den GB-PS 882 569 und 955 981 sowie in den GB-PA 52 527/68 und 31 090/70

beschriebenen flüssigen Tenside geeignet, die ein entsprechendes Suspendiervermögen besitzen. Es gibt viele anorganische oder polymere organische strukturvermittelnde Stoffe, deren Eigenschaft, Flüssigkeiten Suspendiervermögen zu verleihen, bekannt ist. Beispiele hierfür sind natürliche oder synthetische Montmorillonit-Tone und Carbopol (RTM). Beim Verfahren zur Herstellung suspendierter Kapseln ist der bereits für das flüssige Medium gewählte Elektrolytgehalt zu berücksichtigen. In Waschmitteln, die einen hohen Elektrolytgehalt erfordern, ist das Herstellen einer micellaren Struktur keine Möglichkeit, das Suspendiervermögen zu erreichen. Obwohl dies nicht wesentlich ist, wählt man vorzugsweise ein klares Medium aus, damit der ästhetische Reiz des Waschmittels bei der Lagerung, im Ladenregal oder beim Verbraucher mit größtem Vorteil ersichtlich ist. In diesem Zusammenhang sind die räumlich stabile Kapseln enthaltenden Waschmittel wichtig.

Diejenigen Ausführungsformen, die ein gelartiges Medium verwenden, können durch Gelierung der oben beschriebenen flüssigen Medien nach herkömmlichen Verfahren erhalten werden.

Es wird angenommen, daß bei Gebrauch in hartem oder weichem Wasser die Verdünnung mit Wasser eine Hydratisierung der Kapselwand bewirkt. Der natürliche Elektrolytgehalt des harten Wassers reicht nicht aus, um die Auflösung der Kapselwand bei der Verdünnung zu inhibieren. Beim Verdünnen mit Wasser wird die mechanische Festigkeit der Wand herabgesetzt. Dies führt zum Aufbrechen oder zur Auflösung der Wand, wobei das Kernmaterial freigesetzt wird.



Die Erfindung läßt sich zur Herstellung von wäßrigen, flüssigen Hochleistungswaschmitteln für die Textilwäsche verwenden. Hochleistungswaschmittel enthalten bis zu 15 Prozent waschaktive Tenside (anionaktive, nichtionogene oder Gemische hiervon) und 10 bis 30 Prozent alkalische Builder-Salze, wie Alkalipyrophosphate oder -tripolyphosphate, -citrate, -silikate, zusammen mit üblichen Mengen von Schaumverbesserern, hydrotrophen Stoffen, optischen Aufhellern, Duftstoffen usw. Da diese Flüssigkeiten bereits wesentliche Mengen an Elektrolyten, nämlich 20 bis 30 Prozent, enthalten, die für die Waschmittel der Erfindung geeignet sind, kann das für die Kapseln geeignete wasserlösliche Polymere in einfacher Weise an Hand der oben beschriebenen Auswahltests ausgewählt werden.

Wenn wäßrige, flüssige Durchschnittswaschmittel für die Textilwäsche gemäß der Erfindung erforderlich sind, die nur 10 bis 20 Prozent eines für die Erfindung geeigneten Elektrolyts enthalten, kann als wasserlösliches Polymeres nicht Guar-Gummi verwendet werden. Wenn dieses Polymere verwendet werden soll, muß das Waschmittel über 20 Prozent Elektrolyt enthalten.

Soll die Erfindung zur Herstellung von wäßrigen, flüssigen Waschmitteln mit nur geringem Gehalt an Builder-Salzen, d.h. zur Herstellung von flüssigen Geschirrspülmitteln, Shampoos oder Schaumbademitteln, verwendet werden, so wird der Elektrolyt in einer Menge von 3 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Waschmittel, zugesetzt. Ein typisches flüssiges Geschirrspülmittel besteht im wesentlichen aus Wasser, 20 bis 45 Prozent waschaktiven Tensiden (anionaktiven, nichtionogenen oder Ge-

mischen hiervon), 3 bis 10 Prozent der aufgeführten Elektrolyte (selbstverständlich muß die Löslichkeit des Elektrolyts beachtet werden), und Kapseln aus Carrageenan, Polyvinylalkohol oder Celluloseäthern. Ein typisches Schaumbademittel oder Schampoo besteht im wesentlichen aus Wasser, 5 bis 30 Prozent waschaktiven Tensiden (anionaktiven, nichtionogenen oder Gemischen hiervon) zusammen mit dem oben genannten Elektrolyt mit einem Gehalt von 3 bis 10 Prozent, und Kapseln aus Carrageenan, Polyvinylalkohol oder Celluloseäthern.

Bei der Anwendung der Erfindung auf leichte flüssige Waschmittel, die nur 1 bis 3 Prozent Elektrolyt enthalten können, ist als einziges Polymeres für das Kapselwandmaterial Carrageenan geeignet.

Die vorhergehenden Verallgemeinerungen der erfindungsgemäßen Waschmittel dienen lediglich als Richtlinien für die Nutzung der Erfindung.

Es können auch mehrere Typen von Kapseln verwendet werden. Zum Beispiel können zur Freisetzung verschiedener Kernmaterialien verschiedene Typen enthalten sein, deren Wandmaterialien verschiedene "Löslichkeits"-Geschwindigkeiten besitzen. In ähnlicher Weise können mehrwandige Kapseln verwendet werden, wobei in der Anwendung jede Wand dafür verantwortlich ist, bei verschiedenen Ionenstärken freizusetzen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

## B e i s p i e l 1

Es werden Kapseln, bestehend aus einer wäßrigen Lösung von 50 % Natriumlauryltriäthoxysulfat und 16,7 % Äthylenglykol, eingekapselt in Polyvinylalkoholgel, aus einer Lösung von 6,7 % Elvanol 5222 (Polyvinylalkohol von Du Pont), 3,3 % Elvanol 5105 (Polyvinylalkohol von Du Pont), 0,0005 % Borsäure, Rest Wasser, mit Hilfe eines Extruders mit konzentrischer Austrittsöffnung gemäß der US-PS 2 799 897 hergestellt. Das Kernmaterial wird durch ein Kapillarrohr zu einer Düse geführt, die im Zentrum einer äußeren Düsenöffnung gehalten wird, aus der das Wandmaterial extrudiert wird. Die Kapillardüse und die äußere Düsenöffnung sind so ausgewählt, daß Kapseln mit einem Durchmesser von 4000  $\mu$  entstehen, und so angeordnet, daß eine Art Nadelventil gebildet wird, die das Wandmaterial zwangsläufig um und unter die Kapillardüse fließen läßt. Indem man die Fließgeschwindigkeit der beiden Materialien entsprechend einstellt, wird unter den beiden Düsenöffnungen ein flüssiges Tröpfchen gebildet, das aus einer dünnen Schale des Wandmaterials, gefüllt mit dem Kernmaterial, besteht. Nach Erreichen einer bestimmten Masse, die von den Verfahrensbedingungen abhängt, fällt das Tröpfchen in ein <sup>aus</sup> Sammelbad, das einer wäßrigen Lösung von 0,5 % NaOH und 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  besteht. Die dünne Schale geliert infolge der gelierenden Wirkung des Natriumsulfats, vervollständigt durch den vernetzenden Einfluß des Borations auf Polyvinylalkohol.

Die prozentuale Füllung der Kapseln beträgt 95 % und ihre Dichte 1,15.

Die Kapseln werden sofort von Hand in einer Menge von 3 pro ml dem folgenden flüssigen Geschirrwash-Medium einverleibt (der Fließwert beträgt 2 bis 3 dyn/cm<sup>2</sup> aufgrund der Gegenwart des Tons).

	<u>Prozent</u>
Natriumdodecylbenzolsulfonat	25
Kokosmonoäthanolamid	5
Natriumsulfat	7
Natriumxylolsulfonat	7
Laponite S (RTM) synthetischer Ton (5pro- zentige Dispersion in Wasser)	30
Wasser, Duftstoffe, Farbstoffe usw., ergänzt zu	100

Die Kapseln sind in dieser Flüssigkeit recht stabil, sie zer-  
teilen sich nicht und bleiben während der Lagerung des Produkts  
bei 50°C, 0°C und nach Gefrier-Auftau-Zyklen zwischen -15°C  
und 10°C stabil suspendiert.

Der Gesamtgehalt an Natriumsulfat beträgt etwa 8,5 %, bezogen  
auf das Gewicht der Gesamtmasse, da etwa 1,5 % in dem Natrium-  
dodecylbenzolsulfonat anwesend sind.

Nach 3tägiger Lagerung werden 2 ml des Waschmittels in 1000 ml  
Wasser gelöst, d.h. entsprechend dem simulierten Haushalts-  
Geschirrspülen von Hand. Die Wand der Kapseln löst sich langsam  
in Wasser bei 45°C und setzt die Kernlösung in etwa 7 Minuten  
frei.

Die Kapseln im oben genannten Waschmittel ergeben also weitere 4,5 bis 5,0 % waschaktives Material, zusätzlich zu den 27 % (30 % Tensid im Medium sind 27 % Tensid im Medium + Kapseln äquivalent) Tensid im Medium. Geschirrspültests mit verschmutzten Tellern zeigen, daß das von den Kapseln freigesetzte waschaktive Material erheblich zur Anzahl der Teller beiträgt, die gewaschen werden können, bevor der Schaum auf der Oberfläche der Waschlösung zusammenbricht.

Ein Vergleichswaschmittel, das sich nur im Natriumsulfatgehalt des flüssigen Mediums (2 % anstelle von 7 %) unterscheidet, ist nur bei Lagertemperaturen oberhalb von 25°C stabil.

#### B e i s p i e l 2

Eine Suspension von 25 % Titandioxid in Citronenöl wird in einem Methylcellulosegel eingekapselt, das aus 5 % Dow Methocel MC 25 unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung hergestellt <sup>ist</sup>, wobei eine Kapillardüse und eine äußere Austrittsöffnung verwendet werden, die Kapseln von 3000 µ Durchmesser ergeben. Das Sammlerbad besteht aus 20prozentigem wäßrigem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Wegen der ungewöhnlichen Eigenschaft der Methylcellulosegele, mit ansteigender Temperatur fortschreitend zu dehydrieren, wird die erforderliche Geschwindigkeit der Gelbildung durch Temperaturerhöhung des Bades auf 70°C erreicht. Es ist keinerlei chemische Vernetzung erforderlich.

Die prozentuale Füllung der Kapseln beträgt 75 und ihre Dichte 1,15.

Die Kapseln werden in einer Menge von 1/ml einem flüssigen Medium mit der Dichte 1,05 und folgender Zusammensetzung einverleibt:

	<u>Prozent</u>
Natriumlauryltriäthoxysulfat	13,3
Natriumdihydrogenphosphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	7
Laurylalkohol	4,3
Dibutylphthalat	3
Äthanol	18,0
Wasser, Farbstoffe usw., ergänzt zu	100

Diese Flüssigkeit enthält keinen äußeren, strukturvermittelnden Zusatzstoff. Sie ist so ausgelegt, daß sie Suspendiereigenschaften aufgrund der Wechselwirkung der grenzflächenaktiven Micellen gemäß dem in der GB-PS 31 090/70 beschriebenen Verfahren besitzt. Der Fließwert beträgt  $3,5 \text{ dyn/cm}^2$ .

Das Waschmittel zeigt unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen gute Lagereigenschaften. Es stellt einen sehr attraktiven Badezusatz dar, da die Kapseln die Kerne innerhalb von 0,5 bis 1 Minute nach dem Verdünnen mit dem Badewasser freisetzen, wobei ein reizvoller Zitronenduft entsteht.

Ein Vergleichswaschmittel, das sich nur durch den Ersatz des Natriumdihydrogenphosphats durch 2 % Natriumsulfat unterscheidet, ist nur bei Lagertemperaturen oberhalb von  $25^\circ\text{C}$  stabil.

209842/1085

Beispiel 3

Flüssiges Paraffin wird in einer 3prozentigen Lösung von Natriumcarboxymethylcellulose (40 cP) eingekapselt. Hierzu wird die in Beispiel 1 beschriebene Vorrichtung mit einer solchen Auslaßöffnung verwendet, daß Kapseln mit einem Durchmesser von 2000  $\mu$  entstehen. Das Sammlerbad besteht aus einer 8prozentigen wäßrigen Lösung von  $Al_2(SO_4)_3$ , die die Gelierung sowohl aufgrund des Aussalzeffektes und der Vernetzung der Carboxylgruppen mit den Aluminiumionen bewirkt. Die prozentuale Füllung beträgt 60 und die Kapseldichte 1,08.

Die Kapseln werden in einer Menge von 50/ml einem flüssigen Medium einverleibt, das wie folgt durch Ton strukturiert ist:

	<u>Prozent</u>
Natriumlauryltriäthoxysulfat	15
Nonylphenol-12 Äthylenoxid-Kondensat	10
Äthanol	2
Laponite S (RTM) synthetischer Ton 5prozentige wäßrige Dispersion)	30
Natriumsulfat	5
Wasser, Farbstoffe, Duftstoffe, ergänzt zu	100

Dieses Waschmittel besitzt eine Dichte von 1,12 und einen Fließwert von 1 bis 2 dyn/cm<sup>2</sup>. Das Waschmittel eignet sich als Shampoo, wobei das eingekapselte flüssige Paraffin als allgemeiner Weichmacher und als Mittel zur Verbesserung der Handhabbarkeit der Haare nach der Freisetzung dient. Der Kapselinhalt kann infolge der Auflösung der Wand in weniger als 15 Minuten freigesetzt werden.

B e i s p i e l 4

Eine Suspension von 15 Teilen  $TiO_2$  und 12 Teilen Photine C (RTM - Dianilino-diäthanolamino-stilben- Baumwoll-optischer Aufheller, von Hickson & Welch Limited) in 73 Teilen flüssigem Paraffin wird in einem Gel eingekapselt, das aus einer 5prozentigen Lösung von hochfester saurer Gelatine (isoelektrischer Punkt 7 bis 8), von Croda Limited, hergestellt worden ist. Hierzu wird die in Beispiel 1 beschriebene Vorrichtung mit einer Kapillardüse und einer äußeren Auslaßöffnung zur Erzielung von Kapseln mit 1000  $\mu$  Durchmesser verwendet. Das Sammlerbad besteht aus 20prozentigem  $Na_2SO_4$ , das auf Raumtemperatur gehalten wird. Die Einkapselungslösung wird jedoch auf 35°C gehalten, um ihr Gelieren in der konzentrischen Auslaßöffnung des Extruders zu vermeiden.

Die prozentuale Füllung der Kapseln beträgt 95 Prozent (Trockengewichtsbasis von Gelatine) und ihre Dichte 1,15 . Die Kapseln werden mit einem Gehalt von 16 pro ml dem folgenden flüssigen Hochleistungsmedium einverleibt:

	<u>Prozent</u>
Natriumdodecylbenzolsulfonat	10,0
Kaliumtripolyphosphat	20,0
Laurinsäurediäthanelamid	3,5
Kaliumxylolsulfonat	7,5
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0
basisches Natriumsilikat, 48 % Feststoffe	5,0
Laponite S, 5prozentige Dispersion in Wasser	30,0
Wasser, usw. ergänzt zu	100



Das Waschmittel enthält somit etwa 0,1 % optischen Aufheller in einer Form, in der er gegen chemischen Angriff in einer Waschlösung, der sowohl Hypochloridbleiche als auch das Tensidprodukt zugesetzt worden sind, geschützt ist. Bei einer Lösungstemperatur von 60°C setzen die Kapseln ihren Inhalt etwa 5 Minuten nach dem Beginn des Waschvorgangs frei, d.h. zu einem Zeitpunkt, wenn das Bleichmittel zersetzt ist. Ein weiterer Vorteil dieses Produkts besteht darin, daß es in einem durchsichtigen Behälter verpackt werden kann, ohne daß die Gefahr der photochemischen Zersetzung des optischen Aufhellers besteht.

#### B e i s p i e l e    5    u n d    6

Wie Beispiel 4, jedoch wird Kaliumtripolyphosphat durch Kaliumpyrophosphat (Beispiel 5) bzw. Natriumcitrat (Beispiel 6) ersetzt. Die Kapseln setzen ihren Inhalt innerhalb von 5 Minuten bei 60°C und innerhalb von 7 Minuten bei 40 bis 45°C frei.

#### B e i s p i e l e    7    b i s    1 0

Wie Beispiel 4, jedoch wird die Gelatine ersetzt durch:

Polyox WSR N80 (Polyäthylenoxid, von Union Carbide).

Kelzan (partiell acetylierter Xanthangummi, von ABM Industries).

Niederes Methoxyamidpektin (Methyläther von Polygalacturonsäuren, von Bulmers).

Citruspektin, niederer Methoxy-Typ 135 (Methyläther von Polygalacturonsäuren, von Bulmers).

Die Freisetnungszeiten liegen innerhalb von 5 Minuten bei 60°C und innerhalb von 4 Minuten bei 40 bis 45°C.

### B e i s p i e l     1 1

Es werden Kapseln nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren unter Verwendung einer Kapillardüse und einer äußeren Auslaßöffnung zur Erzielung von Kapseln von 4000  $\mu$  hergestellt.

Die Kapseln bestehen aus einem Kern, der 10 Teile  $\text{TiO}_2$  und 6 Teile Tribromsalicylanilid, dispergiert in 84 Teilen flüssigem Paraffin, eingekapselt in Carrageenan-Gummi enthält. Die Einkapselungslösung besteht aus:

- 1 % Satiagel GS350 (K-Carrageenan)
- 2 % Aubygel X52 (i-Carrageenan)
- 0,25 % Tragon AY (Johannisbrot-Gummi)
- 2 % Glycerin
- Wasser, ergänzt zu: 100

Die Extrudiervorrichtung wird auf 70°C erhitzt, um die Gelierung zu vermeiden. Das Sammlerbad besteht aus 75 % Alkohol, 20 % Wasser sowie 5 % KCl und wird auf Raumtemperatur gehalten.

Die prozentuale Füllung der Kapseln beträgt 95 % (Trockengewichtsbasis von Carrageenan ) und ihre Dichte 1,05. Die Kapseln werden in einer Menge von 1/ml einer klaren Geschirrspülflüssigkeit der folgenden Zusammensetzung einverleibt:

	<u>Prozent</u>
Natriumalkylbenzolsulfonat	20
Natrium-C <sub>14-16</sub> - $\alpha$ -olefinsulfonat	5
Laurinsäurediäthanolamid	5
Natriumxylolsulfonat	7
Äthanol	3
KCl	1
Laponite S synthetischer Ton (5prozentige Dispersion)	20
EDTA	0,2
Wasser usw., ergänzt zu	100

Dieses Waschmittel ist physikalisch mindestens 3 Monate über einen Temperaturbereich von 0 bis 35°C stabil. Darüber hinaus zeigt das Tribromsalicylanilid aufgrund des Schutzes infolge der Einkapselung keine Neigung zur Verfärbung, wenn das Produkt in klaren Behältern verpackt und fortgesetztem Tageslichteinfluß ausgesetzt wird.

Bei Verwendung als Geschirrspülmittel erfolgt die Freisetzung der Kerne aus den Kapseln innerhalb von 2 Minuten bei einer Temperatur der Waschlösung von 45°C.

# B e i s p i e l 1 2

Die Kapseln von Beispiel 11 werden einer Flüssigkeit der folgenden Zusammensetzung einverleibt:

	<u>Prozent</u>
Elfan NS243 (Lauryläthersulfat, von Chemische Fabrik Düren GmbH)	18
Laurylalkohol	2,7
Ammoniumchlorid	9,0
Dibutylphthalat	1,8
Äthanol	13,0
Wasser usw., ergänzt zu	100

Dieser Flüssigkeit wird kein äußerer strukturvermittelnder Zusatz einverleibt. Die Flüssigkeit besitzt aufgrund ihrer Zusammensetzung Suspensioreigenschaften infolge der Wechselwirkung der Tensid-Micellen in Übereinstimmung mit dem in der GB-PA 31 090/70 beschriebenen Verfahren. Die Kapseln setzen ihren Inhalt in weniger als 4 Minuten bei 40 bis 45°C frei.

# B e i s p i e l 1 3

10 Teile einer flüssigen Lanolinfraktion und 1 Teil  $TiO_2$  werden unter Anwendung von Ultraschall bei 70°C in dem Einkapselungsmedium des Beispiels 11 dispergiert.

Dieses Beispiel zeigt eine sehr einfache Anwendung der Erfindung in Fällen, bei denen die langsamere Freisetzung des Kernmaterials aus den Globuliten hingenommen wird. Im vorliegenden Beispiel zerteilen sich die Globulite in 15 Minuten bei 45°C

vollständig, wenn das Produkt zum Geschirrspülen verwendet wird.

Patentansprüche

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wäßrige Waschmittel, die 1 bis 50 Prozent eines waschaktiven Tensids, mindestens 1 Prozent Elektrolyt sowie Kapseln enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß (I) die Kapseln ein wasserlösliches Polymeres in gelierter Form an ihrer Oberfläche enthalten und (II) der Elektrolyt, die Konzentration des Elektrolyts und das Polymere so ausgewählt sind, daß die Stabilität der Kapseln in dem Waschmittel und die Auflösung der Kapseln beim Verdünnen mit Wasser gewährleistet sind.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid und der Elektrolyt in Mengen von 20 bis 99,9 Teilen und die Kapseln in Mengen von 0,1 bis 80 Teilen, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, vorhanden sind.
3. Waschmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in Mengen von bis zu 30 Prozent, bezogen auf das Gewicht des Waschmittels, vorhanden ist.
4. Waschmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere in Mengen von 2 bis 30 Prozent, bezogen auf das Gewicht der Kapseln auf Trockengewichtsbasis, zugegen ist.
5. Waschmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 15 Prozent waschaktive Tenside, 20 bis 30 Prozent Elektrolyt gemäß der Beschreibung, und Kapseln, deren Polymeres aus der hier angegebenen Liste ausgewählt ist, enthalten.

6. Waschmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 15 Prozent waschaktive Tenside, 10 bis 30 Prozent der in der Beschreibung aufgeführten Elektrolyte und Kapseln, deren Polymeres aus der hier aufgeführten Liste ausgewählt ist, mit Ausnahme von Guar-Gummi, enthalten.
7. Waschmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 bis 45 Prozent waschaktive Tenside, 3 bis 10 Prozent der in der Beschreibung aufgeführten Elektrolyte und Kapseln, deren Polymeres aus Carrageenan, Polyvinylalkohol und Celluloseäther ausgewählt ist, enthalten.
8. Waschmittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 30 Prozent waschaktive Tenside, 3 bis 10 Prozent der in der Beschreibung aufgeführten Elektrolyte und Kapseln, deren Polymeres Carrageenan, Polyvinylalkohol oder Celluloseäther sind, enthalten.
9. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapseln durch Einschluß eines strukturvermittelnden Zusatzes oder durch intermicellare Reaktion zwischen den Bestandteilen des Waschmittels räumlich stabil sind.
10. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapseln einen Durchmesser von 500 bis 4000  $\mu$  besitzen.

11. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Alkali- oder Ammoniumsulfat, -chlorid, -citrat, -polyphosphat oder -pyrophosphat ist.

12. Waschmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kapseln einen für die Verwendung des Waschmittels nützlichen Stoff, vorzugsweise einen optischen Aufheller, ein zweites Tensid, ein Bleichmittel, Germizid, einen Duftstoff oder einen Weichmacher enthalten.